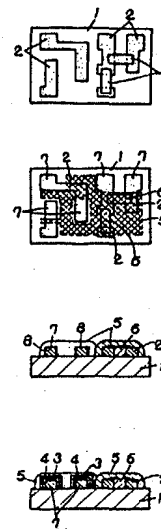


(54) MANUFACTURE OF THICK-FILM PRINTED BOARD

(11) 3-124091 (A) (43) 27.5.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-262801 (22) 7.10.1989
 (71) KOA CORP(1) (72) TOSHIJI TAKAYAMA(2)
 (51) Int. Cl.⁵. H05K3/24//H05K3/12

PURPOSE: To prevent a copper thick film from being stripped off by a method wherein an Ni-Au layer is formed, without executing an etching treatment, by an electroless plating method on an electrode part of the copper thick film formed by printing a copper paste on an alumina ceramic substrate and by baking it and, in addition, the substrate is baked in advance.

CONSTITUTION: An Al_2O_3 ceramic substrate 1 is baked in the air at 850°C; it is cleaned. A thick film 2 of a copper paste is formed; it is baked in N_2 at 980°C; Al_2O_3 of the substrate 1 and Cu of the Cu thick film are bonded as a spinel type. Then, a low-resistance material paste is printed between conductors 2; it is baked in N_2 at about 1000°C to form a resistance film 6. The film is covered selectively with a plating resist 5. Then, an acid is activated by using hydrochloric acid or sulfuric acid or their mixed liquid; after that, a prescribed Pd activation treatment 8 of the surface of an electrode 7 is executed. In succession, an Ni-plated layer 3 is formed by an electroless plating method; an acid is activated; an Au-plated layer 4 is piled up. This assembly is washed by water, and methanol is substituted; this assembly is dried and completed.

**(54) PREFLUX OF PRINTED WIRING BOARD**

(11) 3-124092 (A) (43) 27.5.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-262506 (22) 6.10.1989
 (71) HITACHI CHEM CO LTD(1) (72) SHIZUO SAKAMOTO(5)
 (51) Int. Cl.⁵. H05K3/28, B23K35/363, H05K3/34

PURPOSE: To obtain a preflux which prevents a copper circuit from being oxidized and which can enhance a soldering finish by a method wherein an antioxidant selected from a phenol-based antioxidant and a phosphite-based antioxidant or an organic sulfur antioxidant is mixed with a resin for preflux at a prescribed amount against a solid portion of a preflux.

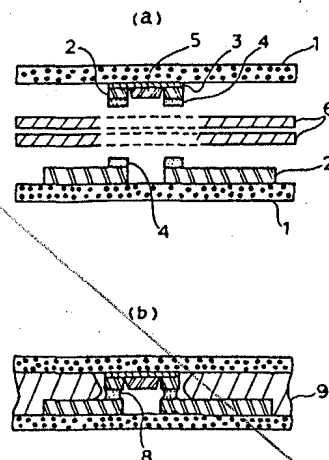
CONSTITUTION: Trisnonyl phenyl phosphite of a phosphite-based antioxidant or dilauryl-3,3'-thiodipropionate of an organic sulfur-based antioxidant is used as triethylene glycol-bis[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate of a phenol-based antioxidant. Regarding a mixture ratio of the phenol-based antioxidant to other antioxidants, an addition amount of the latter in a total amount is set at 3 to 50wt.%. A total amount of the phosphite-based antioxidant or the organic sulfur-based antioxidant is set at 20 to 50wt.% in a solid portion of a preflux. By this constitution, it is possible to obtain the preflux having a remarkable effect to prevent oxidation.

(54) BONDING OF PRINTED WIRING BOARDS

(11) 3-124096 (A) (43) 27.5.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-261601 (22) 6.10.1989
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) HIDEO NISHIOKA
 (51) Int. Cl.⁵. H05K3/36, H01C1/02, H05K1/16

PURPOSE: To surely bond both wiring boards by a method wherein a resistance-film circuit part is coated with a heat-resistant ink by a screen-printing operation to protect a resistance film, bonding parts are solder-plated or a solder paste is executed and a bonding film is sandwiched around the bonding parts, pressurized and heated.

CONSTITUTION: A resistance-film circuit 3 is formed on an upper-part base material 1; a solder 4 is executed on conductors 2 at bonding parts; a resistance film is coated with a heat-resistant ink 5 for protection use. A circuit for electricity supply use and conductors 2 are formed on a lower-part base material 1; a solder 4 is executed at bonding parts. Bonding films 6 where the bonding parts have been removed are sandwiched between two printed wiring boards. The boards are piled up, pressurized and heated; a solder 8 is made to reflow; the upper and lower wiring boards are bonded; the films are melted 9 and bonded so as to be laminated as one sheet.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-124091

⑤ Int. Cl.⁵// H 05 K 3/24
// H 05 K 3/12

識別記号

A
B

庁内整理番号

6736-5E
6736-5E

⑬ 公開 平成3年(1991)5月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 厚膜印刷基板の製造方法

⑮ 特 願 平1-262801

⑯ 出 願 平1(1989)10月7日

⑰ 発 明 者 高 山 利 治 長野県上伊那郡箕輪町大字中箕輪14016番地30 コーア・
ティー・アンド・ティー株式会社内
⑰ 発 明 者 尾 崎 吉 方 長野県諏訪郡下諏訪町5312番地 大和電機工業株式会社内
⑰ 発 明 者 林 茂 幸 長野県諏訪郡下諏訪町5312番地 大和電機工業株式会社内
⑱ 出 願 人 コーア株式会社 長野県伊那市大字伊那3672番地
⑱ 出 願 人 大和電機工業株式会社 長野県諏訪郡下諏訪町5312番地
⑲ 代 理 人 弁理士 樺 沢 襄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

厚膜印刷基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナセラミック基板本体の表面に銅ペーストからなる導電材料を印刷し、この導電材料を印刷した前記基板本体を焼成してこの導電材料にて銅厚膜の導電部を形成する工程と、

前記基板本体に形成された導電部の電極部分以外の表面を保護膜で被覆し、この導電部の電極部分に無電解ニッケルメッキ法によりニッケルメッキ層を形成し、このニッケルメッキ層の表面に無電解金メッキ法により金メッキ層を形成する工程を含むことを特徴とする厚膜印刷基板の製造方法。

(2) アルミナセラミック基板本体を導電材料の印刷前に予め熱処理する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の厚膜印刷基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、アルミナセラミック基板からなる厚膜印刷基板の製造方法に関する。

(従来技術)

従来、アルミナセラミック基板に銅メッキ層により導電部を形成したメッキ基板が知られている。

このようなメッキ基板の銅メッキ層による導電部に金のワイヤボンディングを直接施すことは、銅箔の酸化を生じ、ワイヤボンディング特性が低下する。そして銅箔酸化を防止するためには銅メッキ層の導電部にニッケルメッキ層を介して金メッキ層を施し、この金メッキ層に金のワイヤボンディングをすることが考えられる。

そしてアルミナセラミック基板に形成した銅メッキ層による導電部にニッケルメッキ、金メッキによるニッケル-金メッキ層の電極部分を形成する場合、銅メッキ層は表面が酸化され易いため、メッキの前処理として脱脂、ソフトエッチング処

理が通常行われていた。

この脱脂処理は

クエン酸＋界面活性剤溶液

液温：20～70〔℃〕

浸漬時間：5～300〔sec〕

の条件で行い、次にソフトエッチング処理は、

過硫酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 〕

濃度：50～100〔g/l〕

液温：20～50〔℃〕

浸漬時間：5～300〔sec〕

の条件で行われる。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、従来の銅メッキによる導電部の形成は、通常の表面粗さを有する平坦なアルミナセラミック基板に投錨効果を持たせることを目的として、この基板表面をメッキの前に故意にエッチングして、この基板表面に小さな穴のような凹部を多数形成させることが行なわれてきている。しかも、この銅メッキ法での処理温度はせいぜい50℃程度のため、銅とアルミナとが化学反応す

厚膜の導電部を主配線にしたアルミナセラミック基板であるにもかかわらず、金ワイヤボンディングが可能な厚膜印刷基板の製造方法を提供するものである。

〔発明の構成〕

（課題を解決するための手段）

請求項1に記載の発明の厚膜印刷基板の製造方法は、アルミナセラミック基板本体の表面に銅ペーストからなる導電材料を印刷し、この導電材料を印刷した前記基板本体を焼成してこの導電材料にて銅厚膜の導電部を形成する工程と、前記基板本体に形成された導電部の電極部分以外の表面を保護膜で被覆し、この導電部の電極部分に無電解ニッケルメッキ法によりニッケルメッキ層を形成し、このニッケルメッキ層の表面に無電解金メッキ法により金メッキ層を形成する工程を含むものである。

さらに請求項2に記載の発明の厚膜印刷基板の製造方法は、請求項1に記載の厚膜印刷基板の製造方法においてアルミナセラミック基板本体を

ることもない。従って、銅メッキ法におけるアルミナセラミック基板と銅メッキ層との間の密着力（または結合力）は、上記の投錨効果に基づく機械的な結合であるため、その強さに関しては、あまり期待できる状態ではなく実用上の問題が残されていた。

また、導電部としての銅メッキ層にニッケル－金メッキの前処理として行なわれるソフトエッチング処理に用いられる過硫酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 〕は銅と基板のアルミナとを化学結合させた場合の CuAl_2O_4 よりなるスピネル結合を破壊する作用がある。

本発明は、上述の問題点に鑑みなされたもので、アルミナセラミック基板本体と導電部とを機械的結合によらずスピネル型化学結合

CuAl_2O_4 によって強固に結合させ、アルミナセラミック基板本体上に形成された銅厚膜よりなる導電部にニッケルメッキ、金メッキを引続いて行い、スピネル型化学結合が破壊されないニッケル－金メッキ層の電極部を形成することにより銅

導電材料の印刷前に予め熱処理する工程を含むものである。

（作用）

請求項1に記載の発明の厚膜印刷基板の製造方法は、アルミナセラミック基板本体に銅ペーストからなる導電材料を印刷して焼成した銅厚膜による導電部の電極部分にエッチング処理を施すことなくニッケル無電解メッキ法、金無電解メッキ法によりニッケル－金メッキ層を形成するためエッチング処理に用いられる過硫酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 〕による基板本体と銅厚膜との CuAl_2O_4 のスピネル型結合の破壊による銅電極の剥離がない。

さらに、請求項2に記載の発明の厚膜印刷基板の製造方法は、アルミナセラミック基板本体を熱処理した後導電材料を印刷、焼成することによりアルミナセラミック基板本体の不純物が除去されて基板本体と銅厚膜とのスピネル結合が一層強固になる。

（実施例）

本発明の厚膜印刷基板の一実施例の構成を図面第1図について説明する。

1はアルミナセラミック基板本体で、この基板本体1の表面に銅ペーストからなる導電材料を印刷、焼成により銅厚膜の導電部2を形成し、この導電部2の電極部分7にニッケルメッキ層3を形成するとともにこのニッケルメッキ層3の表面に金メッキ層4を形成する。

なお、前記導電部2の電極部分7以外の表面には保護膜5を形成する。

本発明の厚膜印刷基板の製造方法の一実施例を図面第2図乃至第12図によって説明する。

(1) 第2図、第3図に示すアルミナセラミック基板本体1を空気中で850℃で熱処理し基板表面の不純物を除去しクリーニングを行う。

(2) 次に第4図、第5図に示すように基板本体1表面に銅ペーストよりなる導電材料をスクリーン印刷によって印刷する。この導電材料の組成は例えば、次のとおりである。

金属：Cu, Cu₂O

シート抵抗値	抵抗材	ビヒクル	ガラス
10Ω/□~1KΩ/□	TaN/Ta系	7794系樹脂	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ 系
1KΩ/□~1MΩ/□	SnO ₂ /Ta ₂ O ₅ 系	エチルセルロース系樹脂	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ 系

ビヒクル：エチルセルロース系樹脂

ガラス：PbO-B₂O₃-SiO₂系

導電材料を印刷した基板本体1をN₂雰囲気中で950℃~1000℃好ましくは980℃で焼成する。この焼成により基板本体1のアルミナと導電材料の銅とがCuAl₂O₄よりなるスピネル型結合により銅厚膜の導電部2が基板本体1に結合される。

(3) 次に第6図、第7図に示すように基板本体1の導電部2、2間にペースト状の抵抗材料を印刷する。抵抗材料の組成は抵抗値によって次の2種類がある。

抵抗材料を印刷後N₂雰囲気中で950℃~1000℃で焼成し、抵抗皮膜6を形成する。

(4) 次に第8図、第9図に示すように、抵抗皮膜6部分と導電部2のメッキをしない部分とを、電極部分7を残して保護膜5で被覆する。保護膜5とはメッキレジストであり、その材料、硬化条件は、次のとおりである。

主材：エポキシアクリレート、

硬化条件：(1) UV硬化タイプ

(2) 130℃10分~20分熱硬化タイプ

(5) 次に酸活性化を行う。酸活性化は、塩酸(HCl)または硫酸(H₂SO₄)或いは両者の混合液で濃度10~500〔cc/ℓ〕、液温20~50〔℃〕の水溶液に5~100〔sec〕浸漬することによって行われる。

(6) 次にパラジウム活性化処理を次の条件で行う。

PdCl₂またはPdCl₂・SnCl₂を含有する触媒附与剤で、濃度PdCl₂：0.01~10.0〔g/ℓ〕、SnCl₂・2H₂O：0.1~100.0

[g/l]、液温：20～50〔℃〕の水溶液に、5～100〔sec〕浸漬し、その後HClまたはH₂SO₄、或いは両者の混合液中にHBF₄及びキレート剤を含有する触媒金属安定固着剤で、液温10～30℃の水溶液に5～100〔sec〕浸漬すると第10図に示すように電極部分7の表面にパラジウム活性化処理部8が形成される。

(7) 次に無電解ニッケルメッキ処理を次の条件で行なう。

a. メッキ方法；無電解ニッケルメッキ法（還元形メッキ法）

Ni-P析出

b. 金属塩；硫酸ニッケル（NiSO₄・6H₂O）

c. 還元剤；次亜リン酸ナトリウム
（NaH₂PO₂・H₂O）

d. 液温；50～100〔℃〕

e. 浸漬時間；1〔sec〕以上

この無電解ニッケルメッキ法によって電極部分7の表面に第11図に示すように厚さ2～6〔μm〕のニッケルメッキ層3が形成される。

よる導電部にニッケル—金メッキ層を施した厚膜印刷基板と、アルミナセラミック基板本体の銅厚膜導電部にメッキ前処理（脱脂、ソフトエッチング処理）をした後ニッケル—金メッキを施した厚膜印刷基板との夫々の導電部とアルミナセラミック基板本体の密着強度を試験した結果を第13図に示す。

試験方法；空気中で850℃で熱処理したアルミナセラミック基板本体に本発明の実施例の方法により2mm×2mmの銅厚膜の導電部を形成し、この導電部にニッケル—金メッキを施した試料(1)を形成する。

熱処理しないアルミナセラミック基板本体に銅ペーストの印刷により2mm×2mmの銅厚膜導電部を形成し脱脂、ソフトエッチング処理した後ニッケル—金メッキを施して試料(2)を形成する。

次に試料(1)(2)上に夫々0.6mmφの軟銅線を軸方向を水平に横たえ、軟銅線の一端を夫々金メッキされた電極上にはんだ付けして固定し、他端をリング状にして引張試験機の引張鉤にリングを

(8) 次に前記(5)工程と同じ条件でニッケルメッキ層3の表面に酸活性化を施す。

(9) 次に無電解金メッキ処理を次の条件で行なう。

a. メッキ方法；無電解金メッキ法（置換形メッキ法および還元形メッキ法）

Au析出

b. 金属塩；シアン化第一金カリウム〔KAu(CN)₂〕

塩化金酸〔HAuCl₄・4H₂O〕

c. 液温；50～100〔℃〕

d. 浸漬時間；60〔sec〕以上

この無電解金メッキ法によってニッケルメッキ層3の表面に第12図に示すような厚さ0.01〔μm〕以上の金メッキ層4が形成される。

(10) 次に後処理としての純水洗、メタノール置換、乾燥の工程を経て導電部2の表面の電極部分7の位置に金メッキ層4が施された厚膜印刷基板が得られる。

上記実施例の方法で空気中で850℃で熱処理したアルミナセラミック基板本体上の銅厚膜に

かけ、基板本体を固定して垂直方向に軟銅線を10mm/minの速度で引張試験を行う。

夫々銅電極が基板本体から剥離したときの最大荷重を測定した試験の結果、第13図に示すように試料1は、最大荷重2.0kg～3.5kg（平均2.5kg）であり試料2は0.5kg以下で剥離した。この結果、試料1即ち本発明の実施例の方法によるものは密着強度2.5kg/4mm²、また試料2、即ち脱脂、ソフトエッチングしたものは密着強度が0.5kg/4mm²以下であることが判った。

〔発明の効果〕

本発明によれば、アルミナセラミック基板本体に銅ペーストよりなる導電材料を印刷し、焼成して銅厚膜による導電部を形成したためアルミナセラミック基板と導電部とが化学結合によって強固に結合され、しかも導電部がクリーン状態であり、この導電部へのメッキに先立って前処理としての脱脂、エッチング工程を省略でき、エッチング工程でアルミナセラミック基板本体と銅とのスビネル型化学結合（CuAl₂O₄）が破壊される

おそれがなく、基板本体と銅電極との結合が強固である。

また本発明の方法によって得られた製品はアルミナセラミック基板本体の表面に形成した銅厚膜による導電部の電極部分にニッケル-金メッキ層を形成したため、電極部分に金のワイヤボンディングが可能となる。そして、導電部の電極部分は露出されていても、ニッケルメッキ層を介して金メッキ層で被覆されているため空気との接触による酸化や硫化テストに際しての硫化のおそれがなく、金のワイヤボンディングが可能になり、主配線を銅電極として必要部分にだけ金メッキを施すため材料費も安価となる。

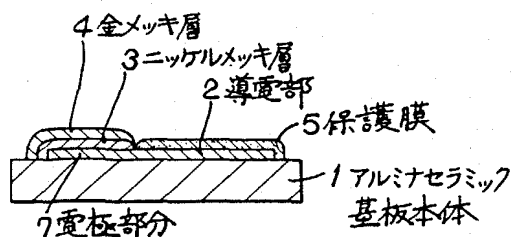
さらに請求項2に記載の発明によれば、予めアルミナセラミック基板本体を焼成するため不純物が除去され、銅厚膜の導電部との化学的結合が一層確実になる。

4. 図面の簡単な説明

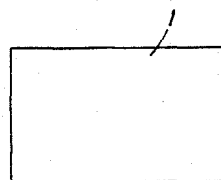
第1図は本発明の一実施例を示す厚膜印刷基板の縦断正面図、第2図乃至第12図は本発明の

厚膜印刷基板の製造方法の工程を示すもので、第2図は基板本体の平面図、第3図は同上正面図、第4図は導電部を形成した基板本体の平面図、第5図は同上縦断正面図、第6図は同上抵抗皮膜を形成した基板本体の平面図、第7図は同上縦断正面図、第8図は同上保護膜を形成した基板本体の平面図、第9図は同上縦断正面図、第10図は同上パラジウム活性処理を行なった回路基板の縦断正面図、第11図は同上ニッケルメッキ層を施した回路基板の縦断正面図、第12図は同上金メッキ層を施した回路基板の縦断正面図、第13図は銅電極の基板本体への密着強度を示す図である。

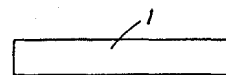
1・・・アルミナセラミック基板本体、2・・・導電部、3・・・ニッケルメッキ層、4・・・金メッキ層、5・・・保護膜、7・・・電極部分。



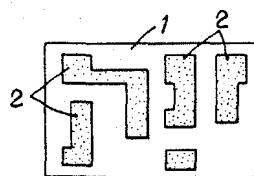
第1図



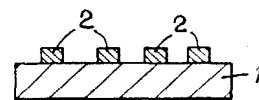
第2図



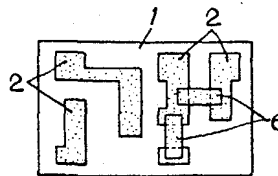
第3図



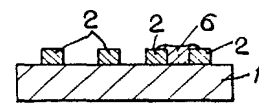
第4図



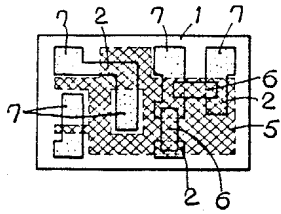
第5図



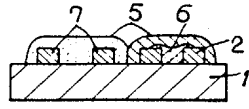
第6図



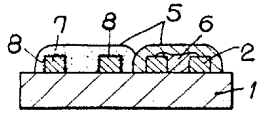
第7図



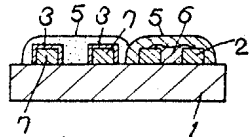
第8図



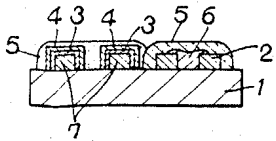
第9図



第10図

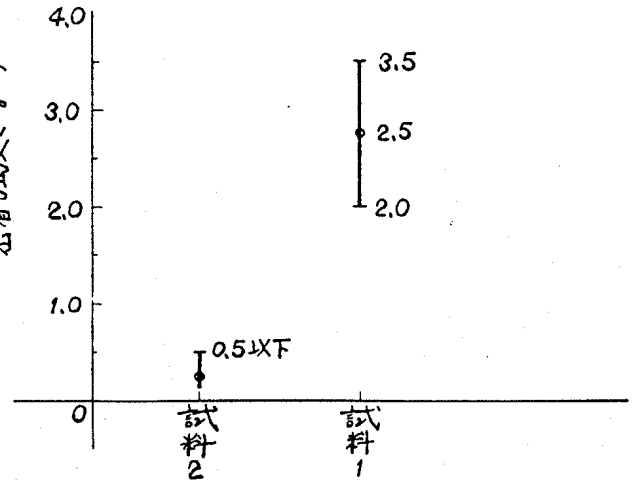


第11図



第12図

密着強度 (kg-f/2×2mm²)



第13図